

КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

Полуэмпирические методы квантовой химии. Неэмпирические методы квантовой химии.

11 лекция

PhD Кеңес Қ.М.



Введение

Основной задачей квантовой химии является решение уравнения Шрёдингера и его релятивистского варианта (уравнение Дирака) для атомов и молекул. Уравнение Шрёдингера решается аналитически лишь для немногих систем (например, **для моделей типа жёсткий ротатор** (модель, описывающая линейные молекулы с постоянным межъядерным расстоянием, в такой модели уровни энергии зависят только от вращательного квантового числа), **гармонический осциллятор, одноэлектронная система**).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{Дифференциальное ур-ие 2-го порядка в частных производных}$$



Стационарное уравнение Шредингера.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) + (E + U) \psi(x, y, z) = 0$$

Полная энергия системы

Задаётся потенциальная энергия U

Находится E и $\Psi(x, y, z)$

$$\psi \psi^* = |\psi|^2$$



Плотность вероятности обнаружения частицы в данной точке пространства.

Основные приближения

Решение уравнения Шрёдингера часто строится на уравнении **Хартри — Фока — Рутана** итерационным методом (SCF-self consistent field — самосогласованное поле) и состоит в нахождении вида волновой функции.

Приближение Борна — Оппенгеймера (адиабатическое): движение электронов и движение ядер разделено (ядра движутся настолько медленно, что при расчёте движения электронов ядра можно принять за неподвижные объекты). В связи с этим приближением существует так называемый эффект Яна — Теллера. Данное приближение позволяет представить волновую функцию системы как произведение волновой функции ядер и волновой функции электронов.

Одноэлектронное приближение (или приближение Хартри): считается, что движение электрона не зависит от движения других электронов системы. В связи с этим в уравнения, используемые в квантовой химии вносятся поправки на взаимное отталкивание электронов. Это позволяет волновую функцию электронов представить в виде линейной комбинации волновых функций отдельных электронов.

Приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей): в данном подходе одноэлектронная волновая функция молекулы представляется как сумма атомных орбиталей с коэффициентами:

$$\Psi(r) = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n,$$

Полуэмпирический метод

Полуэмпирическая квантовая химия методы основаны на формализме **Хартри – Фока**, но делают много приближений и получают некоторые параметры из эмпирических данных. Они очень важны в вычислительной химии для обработки больших молекул, где полный метод Хартри – Фока без приближений слишком дорог. Использование эмпирических параметров, по-видимому, позволяет включить в методы некоторые эффекты электронной корреляции.

В рамках расчетов Хартри – Фока некоторые фрагменты информации (например, двухэлектронные интегралы) иногда аппроксимируются или полностью опускаются. Чтобы исправить эту потерю, полуэмпирические методы **параметризованы**, то есть их результаты подгоняются набором параметров, обычно таким образом, чтобы получить результаты, которые лучше всего согласуются с экспериментальными данными, но иногда соглашаются с **ab initio** результаты.

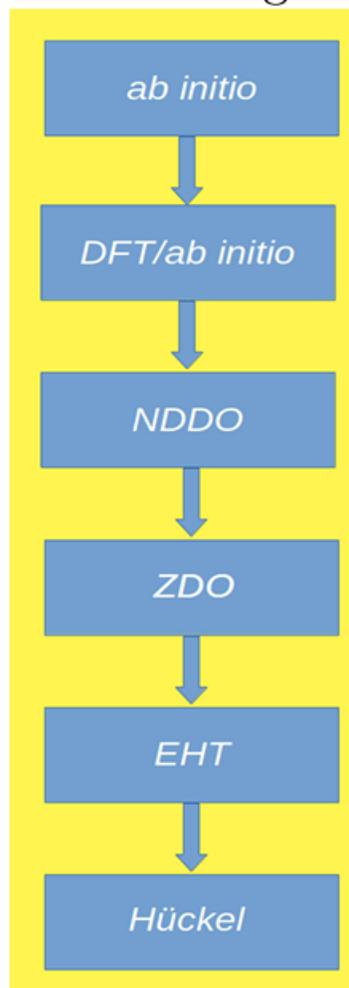
Метод Хартри-Фока

Метод Хартри — Фока — в квантовой механике приближённый метод решения уравнения Шрёдингера путём сведения многочастичной задачи к одночастичной в предположении, что каждая частица движется в некотором усреднённом самосогласованном поле, создаваемом всеми остальными частицами системы. Решение уравнения Шрёдингера позволяет получить целый ряд сведений о свойствах системы, в том числе и её электронную структуру.



Полуэмпирические методы

Ab initio (с лат. — «от начала») — обоснование какого-либо явления из естественных законов природы без привлечения дополнительных эмпирических предположений или специальных моделей.



- * замена "гамильтониана" на "функционал" - на самом деле жёсткое встраивание приближения Хартри-Фока и параметризация!
- * ограничение числа интегралов (т.н. двухатомное дифференциальное перекрывание)
- * ограничение числа интегралов (всё дифференциальное перекрывание)
- * полный отказ от учёта электрон-электронного взаимодействия - решение ХФ МО ЛКАО - точное
- * ограничение на π -системы, обнуление интегралов перекрывания

Полуэмпирические методы

Методы, ограниченные π -электронами

Эти методы существуют для вычисления электронно-возбужденных состояний полиенов, как циклических, так и линейных. Эти методы, такие как метод **Паризера – Парра – Попла (PPP)**, могут обеспечить хорошие оценки возбужденных состояний π -электронов при хорошей параметризации. Действительно, в течение многих лет метод PPP превосходил *ab initio* расчеты возбужденного состояния.

Полуэмпирические методы

Методы ограничены всеми валентными электронами.
Эти методы можно сгруппировать в несколько групп:

Такие методы, как **CNDO / 2**, **INDO** и **NDDO**, которые были введены Джон Попл. Реализации были нацелены не на эксперимент, а на результаты минимального базового набора *ab initio*. Эти методы сейчас используются редко, но методология часто является основой более поздних методов.

Методы, которые находятся в **MOPAC**, **AMPAC** и / или **SPARTAN** компьютерные программы из группы Майкл Дьюар. Это **MINDO**, **MNDO**, **AM1**, **PM3**, **RM1**, **PM6** и **SAM1**. Здесь цель состоит в том, чтобы использовать параметры для соответствия экспериментальным **теплотам образования, дипольным моментам, потенциалам ионизации и геометрии.**

Методы, основной целью которых является прогнозирование **геометрии координационных соединений**, таких как **Sparkle / AM1**, доступный для комплексов лантаноидов.

Методы, основной целью которых является расчет возбужденных состояний и, следовательно, **предсказание электронных спектров.** К ним относятся **ZINDO** и **SINDO.**

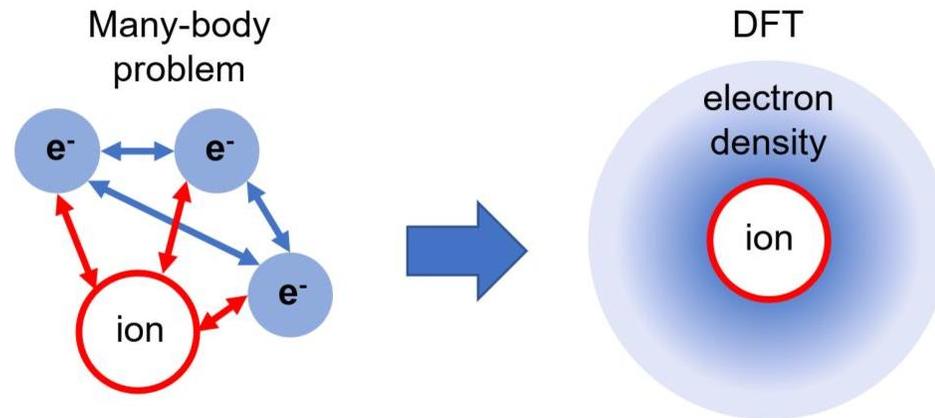
Теория функционала электронной

ПЛОТНОСТИ

Теория функционала электронной плотности [Density Functional Theory (DFT)] ныне является основным методом расчета электронной зонной структуры и равновесной геометрии кристаллической решетки твердых тел (металлов, полупроводников и диэлектриков). В своей динамической модификации [Time-Dependent DFT (TDDFT)], DFT позволяет решать задачи возбуждения квантово-механических систем при внешних воздействиях, например, задачи оптической и электронной спектроскопии.

В 1964 году Пьер Хohenберг и Вальтер Кон (Hohenberg and Kohn) доказали, что вся информация о многоэлектронной системе содержится в одной функции трех аргументов — электронной плотности этой системы. Они также предложили метод приближенного определения этой функции минуя решение многочастичного уравнения Шредингера, что колоссально раздвинуло круг поддающихся решению квантово-механических задач. Эта теория получила названия «Теория функционала плотности».

Твёрдое тело рассматривается как система, состоящая из большого числа одинаково взаимодействующих между собой электронов, удерживаемых вместе решёткой из атомных ядер. Основная идея метода заключается в использовании понятия электронной плотности в основном состоянии, её распределение описывается одночастичным уравнением Шрёдингера.



Одномерный потенциальный ящик

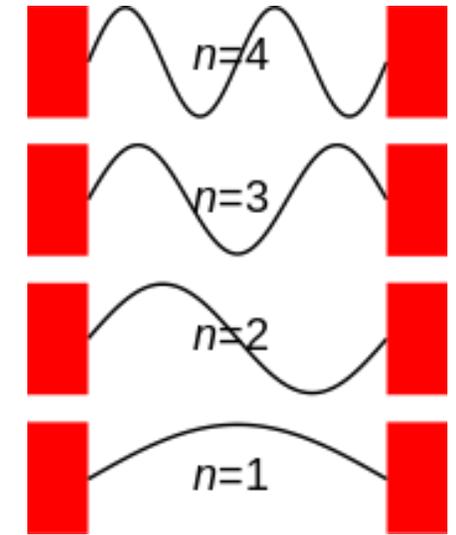
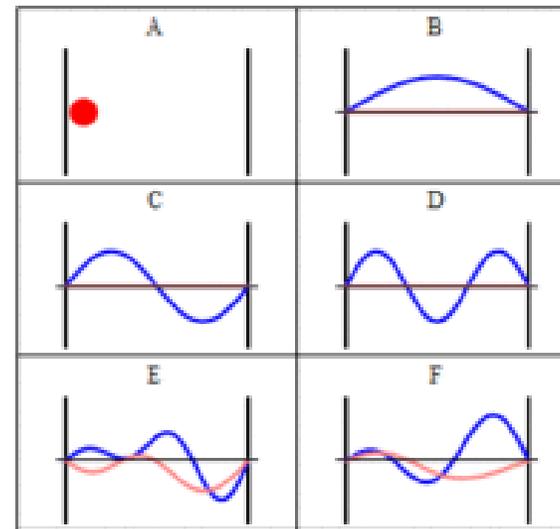
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x). \rightarrow \Psi(x) = A\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) + B\cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right)$$

$$\rightarrow \Psi(x) = A\sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x\right) \rightarrow \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a\right) = 0$$

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}a = n\pi$$

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ma^2}$$

Пусть частица с массой m свободно движется по прямой линии между двумя стенками на отрезке $0 \leq x \leq a$ (одномерное поступательное движение). Потенциальная энергия $U(x)$ постоянна (и принимается равной нулю) во всех точках пути движения частицы, за исключением непосредственно стенок, где $U(x)$ увеличивается до очень большого значения. Этот простейший случай представляет модель, называемую **одномерным потенциальным ящиком**.



Некоторые траектории частицы в ящике по законам классической механики Ньютона (A) и по уравнению Шрёдингера квантовой механики (B–F). В (B–F) горизонтальная ось — это положение, а вертикальная ось — действительная (синяя) и мнимая часть (красная) волновой функции. Состояния (B,C,D) являются собственными энергетическими состояниями, а (E,F) — нет.

$$\Psi(x) = A \cdot \sin \frac{\pi \cdot n}{a} x \neq 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = A \cdot \frac{\pi \cdot n}{a} \cdot \cos \frac{\pi \cdot n}{a} x$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = A \cdot \frac{\pi^2 \cdot n^2}{a^2} (-\sin \frac{\pi \cdot n}{a} x)$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot E \cdot \Psi(x) = 0$$

$$A \cdot \frac{\pi^2 \cdot n^2}{a^2} (-\sin \frac{\pi \cdot n}{a} x) + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot E \cdot A \cdot \sin \frac{\pi \cdot n}{a} x = 0$$

$$A \cdot (\sin \frac{\pi \cdot n}{a} x) \cdot [-\frac{\pi^2 \cdot n^2}{a^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot E] = 0$$

$$-\frac{\pi^2 \cdot n^2}{a^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot E = 0 \quad \Rightarrow$$

$$E = \frac{h^2}{8a^2 \cdot m} \cdot n^2$$

Одномерный жесткий ротатор

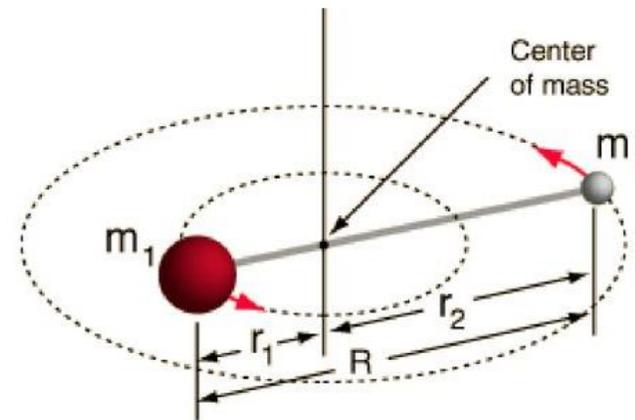
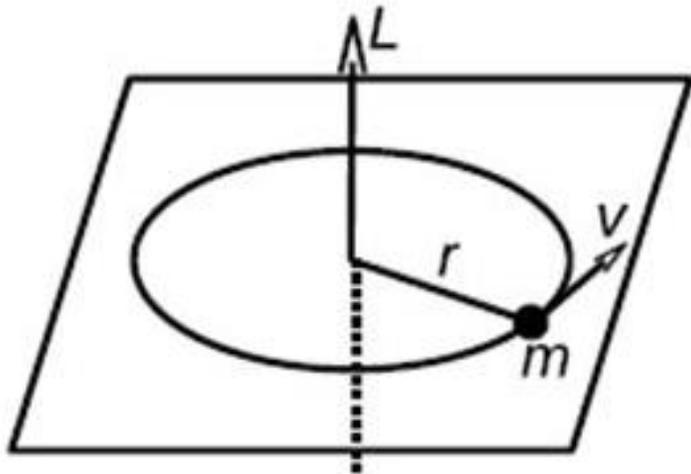
Простейшим случаем вращательного движения является движение частицы массы m по окружности радиусом r . Модель такого движения представляет **одномерный жесткий ротатор**.

Модель жесткого ротатора можно использовать в квантовой механике для предсказания **энергии вращения двухатомной молекулы**.

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\Psi(\theta)}{d\theta^2} = E\Psi(\theta) \quad \Psi_k(\theta) = A \cos k\theta$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2mr^2}$$

где $k = 0, 1, 2, \dots, \infty$, h – постоянная Планка, m – масса частицы, r – радиус вращения; $mr^2 = I$ – момент инерции.



Гармонический осциллятор

Частица, участвующая в простом гармоническом движении относительно точки $x = 0$, подвергается воздействию воз-вращающей силы $F = -kx$ и обладает потенциальной энергией $U(x) = \frac{1}{2} kx^2$.

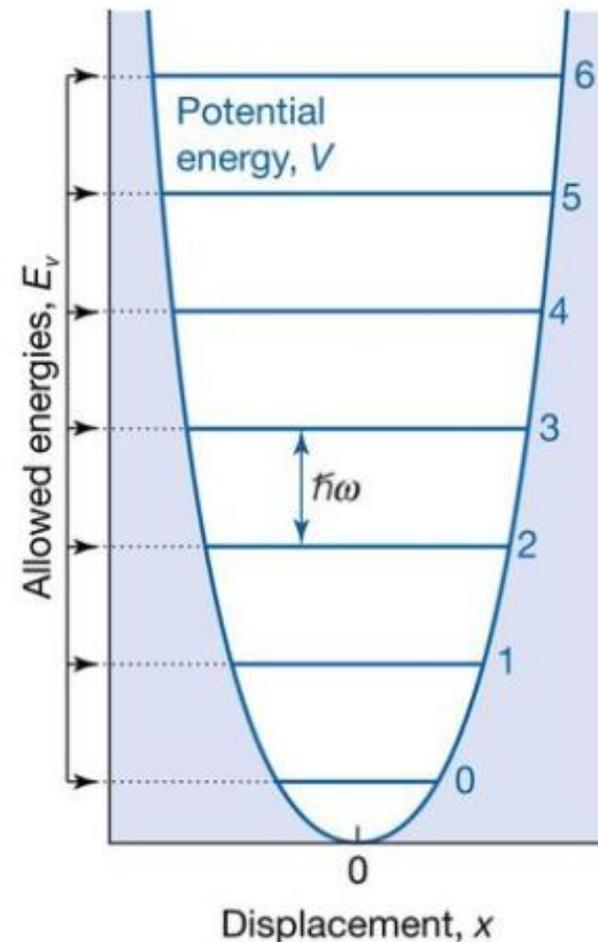
$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \Psi = 0$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

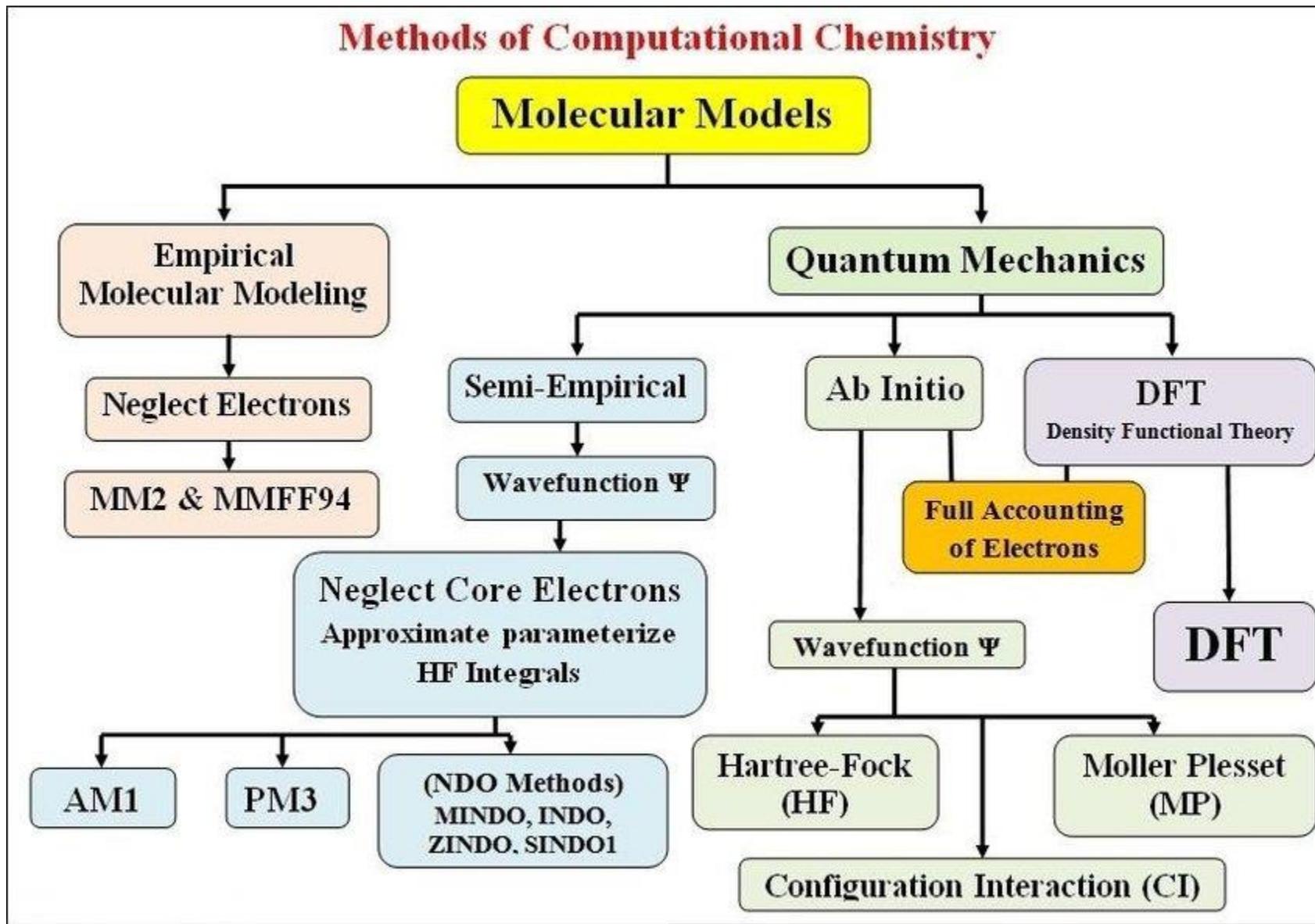
$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \left(v + 1 + \frac{1}{2} - v - \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega.$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

где k – силовая постоянная связи, μ – приведенная масса молекулы



Methods of Computational Chemistry



Задача. Какова величина энергии нулевого уровня в молекуле монооксида углерода, если силовая постоянная связи $k_{(\text{CO})} = 1902 \text{ Н/м}$?

Решение. Колебательная энергия нулевого уровня ($\nu = 0$) молекулы CO согласно формуле (3.21) равна

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k(m_c + m_o)}{m_c m_o}};$$

$$E_0(\text{CO}) = \frac{1}{2} \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{1920 \cdot (12 + 16) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{12 \cdot 16 \cdot (1,66 \cdot 10^{-27})^2}} =$$

$$= 2,16 \cdot 10^{-20} (\text{Дж}) = 1088 \text{ см}^{-1}.$$

Ответ. Минимальная колебательная энергия молекулы монооксида углерода равна $2,16 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ или 1088 см^{-1} .

Задача. Получите формулу для расчета энергетических уровней бензола, считая, что электрон свободно движется в плоскости молекулы.

Решение. Молекулу бензола можно представить в виде диска радиусом r и воспользоваться значениями энергии плоского ротатора. Энергетические уровни плоского ротатора определяются по формуле (3.11). Для электрона в молекуле бензола

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e r^2} = \frac{k^2 (1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1,34 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2} =$$

$$= 33,74 \cdot 10^{-20} \cdot k^2 \text{ Дж} \approx 17000 k^2 \text{ см}^{-1}.$$

Ответ. Энергетические уровни электрона в молекуле бензола примерно можно оценить по формуле

$$E_k = 17000 k^2 \text{ см}^{-1}.$$

Задача. Электрон заключен в молекуле длиной $1,0 \text{ нм}$. Какова его минимальная энергия? Какова минимальная энергия возбуждения от этого состояния? Какова вероятность нахождения его в области молекулы, лежащей между $x = 0,49 \text{ нм}$ и $x = 0,51 \text{ нм}$? Какова вероятность нахождения его между $x = 0 \text{ нм}$ и $x = 0,2 \text{ нм}$?

Решение. Используем уравнение (3.5) для энергии и считаем E_1 , или энергию основного состояния.

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} =$$

$$= 6,024 \cdot 10^{-20} (\text{Дж}).$$

Минимальная энергия возбуждения – разность $E_2 - E_1$.

52

$$E_2 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{4 \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (1 \cdot 10^{-9})^2} =$$

$$= 24,096 \cdot 10^{-20} (\text{Дж}).$$

$$E_2 - E_1 = 24,096 \cdot 10^{-20} - 6,024 \cdot 10^{-20} = 18,072 \cdot 10^{-20} (\text{Дж}).$$